



Deutsche Kl.: 120 - 5/02

(5)

PATENTSCHRIFT

1235 879

Nummer: 1 235 879

Aktenzeichen: 8 75933 IV b/120

Anmeldetag: 17. März 1964

Auslegetag: 9. März 1967

Ausgabetag: 5. Oktober 1967

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

1

Es ist bekannt, daß sich Carbonsäureester durch katalytische Hydrierung in Alkohole überführen lassen. Die katalytische Reduktion der freien Carbonsäuren zu Alkoholen ist jedoch bis jetzt noch nicht technisch befriedigend und wirtschaftlich gelungen. Die Katalysatoren, in erster Linie Nichtedelmetalle und bzw. oder deren Oxide, werden durch Carbonsäuren chemisch so stark angegriffen, daß sie nach wenigen Tagen ihre ursprüngliche Aktivität verlieren und danach bald völlig unwirksam werden. Ein anderer Nachteil der bekannten Katalysatoren ist, daß sie nur bei verhältnismäßig geringem Durchsatz einen praktisch vollständigen Umsatz ermöglichen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Carbonsäuren bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise unter erhöhtem Druck und gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Kobaltkatalysator verwendet, der einen Gehalt an Kupfer, Mangan und bzw. oder Chrom aufweist.

Besonders günstige Ergebnisse liefern Katalysatoren, die zusätzlich eine anorganische Säure oder ein Salz einer solchen Säure enthalten. Bevorzugt Zusatzstoffe dieser Art sind solche anorganischen Säuren, die Polysäuren zu bilden vermögen, und deren Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallsalze.

Die Katalysatoren, die man bei dem Verfahren nach der Erfindung verwendet, zeichnen sich durch hohe Aktivität und lange Lebensdauer aus. Sie ermöglichen darüber hinaus hohe Durchsätze bei praktisch vollständigem Umsatz.

Geeignete Ausgangsstoffe für das neue Verfahren sind beispielsweise aliphatische Mono- und Polycarbonsäuren, ein- oder mehrkernige aromatische Mono- und Polycarbonsäuren, araliphatische Mono- und Polycarbonsäuren und cycloaliphatische Mono- und Polycarbonsäuren. Die Ausgangsstoffe können, von den Carboxygruppen abgesehen, Kohlenwasserstoffstruktur besitzen oder zusätzlich hetero Substituenten tragen. Als solche seien Hydroxy- oder Amino-Gruppen genannt. Wenn in den Ausgangsstoffen unter den Reaktionsbedingungen hydrierbare Gruppen vorhanden sind, wie olefinische Doppelbindungen, Nitro- oder Carbonylgruppen, so werden diese in die entsprechenden Strukturen umgewandelt. Von den geeigneten Ausgangsstoffen seien beispielsweise genannt: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Stearsäure, Olzsäure, Bernsteinäsäure, Acipinsäure, Dodecandsäure-(1.12), Benzoesäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-(1.8)-dicarbonsäure, Phenyl-essigsäure, Cyclohexanearbonsäure, Hexahydro-

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Carbonsäuren

Patentiert für:

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein**

Als Erfinder benannt:

**Dr. Karl Adam,
Dr. Erich Heuer, Ludwigshafen/Rhein;
Dr. Konrad Dorfner, Mannheim-Käfertal**

2

Terephthalsäure, *o*-Hydroxyacrylsäure, *p*-Nitrobenzoësäure, Salicylsäure, m-Aminobenzoësäure, *o*-Aminopropionsäure und Brenztraubensäure. Selbstverständlich lassen sich auch Gemische von Carbonsäuren hydrieren. Ein Beispiel dieser Art ist das technische Carbonsäuregemisch aus Mono- und Dicarbonsäuren, das bei der katalytischen Oxydation von Cyclohexan mit Luft als Nebenprodukt entfällt.

Bevorzugt sind solche Katalysatoren, in denen das Gewichtsverhältnis des Kobalts zu Kupfer, Mangan und bzw. oder Chrom zwischen 1,5 : 1 und 300 : 1 liegt, wobei die genannten Komponenten als im metallischen Zustand befindlich angenommen sind. Bei den Katalysatoren, die außer Kobalt nur eine der genannten anderen Komponenten enthalten, ist Kupfer zweckmäßig in größeren Mengen vorhanden als Mangan oder Chrom. Das Gewichtsverhältnis Kobalt zu Kupfer liegt vorzugsweise zwischen 1,5 : 1 und 50 : 1, während das Gewichtsverhältnis Kobalt zu Mangan oder Chrom vorteilhaft zwischen 9 : 1 und 300 : 1 gewählt wird. Besonders geeignete Katalysatoren enthalten Kobalt, Kupfer und Mangan, wobei das Gewichtsverhältnis des Kobalts zu den beiden anderen Komponenten zwischen 1,5 : 1 und 30 : 1 liegt. In diesen Katalysatoren befindet sich das Kupfer vorteilhaft in mindestens der gleichen Gewichtsmenge wie das Mangan. Katalysatoren, in denen das Gewichtsverhältnis des Kupfers zum Mangan zwischen 1 : 1 und 8 : 1 liegt, haben sich als besonders brauchbar erwiesen.

Geeignete Zusatzstoffe sind beispielsweise Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Molybdate, Vanadatsäure und Wolframsäure sowie deren Salze mit Metallen der IA- und IIA-Gruppe des Periodensystems der Elemente. In einzelnen seien beispiels-

weise Trinatriumphosphat, Natriumtetraborat, Kaliumdihydrogenphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Magnesiumdihydrogenborat, Aluminiumphosphat, Natriummolybdat, Ammoniumvanadat und Natriumwolframat erwähnt. Man erzielt häufig besonders gute Ergebnisse mit Katalysatoren, die eine anorganische Säure und ein Salz dieser Säure, beispielsweise Phosphorsäure und ein Phosphat, enthalten. Der Anteil der anorganischen Säure und bzw. oder der Salze beträgt im allgemeinen 0,1 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf Kobalt.

Die Katalysatoren können auf inerte Träger, wie Kieselsäure, Bauxit, Fullererde oder Aluminiumoxyd, aufgebracht sein. Man stellt Trägerkatalysatoren beispielsweise her, indem man die Trägerstoffe mit Lösungen von Salzen der betreffenden Metalle, vorteilhaft der Nitrate, sowie gegebenenfalls mit einer Lösung der anorganischen Säure oder ihres Salzes tränkt, trocknet und die Metallsalze thermisch in die Oxyde zerlegt. Es ist auch möglich, die aktiven Bestandteile des Katalysators in Form von Hydroxyden oder Carbonaten auf dem Träger niederschlagen und diese dann in die Oxyde umzuwandeln. Die Trägerkatalysatoren werden vorteilhaft vor Gebrauch bei 180 bis 400°C mit Wasserstoff behandelt, wobei die Oxyde zumindest teilweise in die Metalle übergehen.

Besonders aktiv sind trägerfreie Katalysatoren. Man kann beispielsweise wäßrige Lösungen von Kobaltoxiden und von Salzen der genannten anderen Metalle als Hydroxyde oder Carbonate füllen. Bei der Füllung können die erwähnten anorganischen Säuren bzw. deren Salze zugängen sein. Es ist aber auch möglich, die anorganischen Säuren bzw. deren Salze dem Gemisch der Hydroxyde und bzw. oder Carbonate zuzusetzen. Auf jeden Fall wird die Füllung zweckmäßig zu Formkörpern gepresst, die man auf Temperaturen, die vorteilhaft zwischen 250 und 900°C, insbesondere zwischen 400 und 600°C liegen, erhitzt und in die Oxyde umwandelt. Auch die trägerfreien Katalysatoren werden im allgemeinen vor Gebrauch durch Behandeln mit Wasserstoff bei 180 bis 400°C zumindest teilweise in die metallische Form übergeführt.

Die erwähnten anorganischen Säuren bzw. ihre Salze lassen sich aus der, wie beschrieben hergestellten Katalysatoren selbst bei höherer Temperatur mit Wasser nicht herauslösen.

Man erarbeitet hier neuen Verfahren vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 120 und 300°C. Bei 140 bis 220°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit so groß, daß die Carbonsäuren die Katalysatoren praktisch nicht mehr chemisch angreifen.

Die Hydrierung wird zweckmäßig bei erhöhtem Wasserstoffdruck durchgeführt. Man wendet im allgemeinen Drücke von 50 bis 700 at an.

Es hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen, die Hydrierung in Gegenwart von Wasser durchzuführen. Vorzugsweise stellt man einen Wassergehalt von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Carbonsäure, ein. Der bevorzugte Bereich liegt zwischen 3 und 40 Gewichtsprozent.

Eine andere zweckmäßige Maßnahme besteht darin, daß man den Ausgangsstoff mit dem Alkohol, der daraus entsteht, verdünnt. Wenn man das Reaktionsprodukt zurückführt, vorteilhaft im Gewichtsverhältnis von Ausgangsstoff zu rückgeföhrt Reaktionsprodukt wie 1:0,5 bis 1:10, erreicht man nicht nur eine gleichmäßige Temperaturverteilung, sondern auch

eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit eine weitere Verminderung des chemischen Angriffs der Katalysatoren. An sich hätte man eine Rückführung von Reaktionsprodukt vermeiden sollen, weil bekanntlich aus Carbonsäuren und Alkoholen unter den Reaktionsbedingungen Ester entstehen. Bedenkenswerterweise spielt diese unerwünschte Konkurrenzreaktion keine Rolle: im Gegenteil, kleine Mengen an Estern, die in den Ausgangsstoffen enthalten sein können, werden ebenfalls zu Alkoholen hydriert.

Man kann das Verfahren nach der Erfindung kontinuierlich durchführen, indem man Ausgangsstoffe und Katalysator in ein Druckgefäß einbringt und unter Wasserstoffatmosphäre auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Bei der kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens leitet man zweckmäßig den Ausgangsstoff und Wasserstoff über einen fest angeordneten, auf die Reaktionstemperatur erhitzten Katalysator. Die Umsetzungsprodukte werden auf jeden Fall zweckmäßig durch Destillation gewonnen.

Die Alkohole, die man nach dem neuen Verfahren erhält, sind bekanntlich zum Teil Lösungsmittel, zum Teil wertvolle Zwischenprodukte, beispielsweise für die Herstellung von Weichmachern oder Kunststoffen. Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

150 Teile Propionsäure und 150 Teile Wasser werden in einem Druckgefäß aus Edelstahl mit 25 Teilen Katalysator bei einem Wasserstoffdruck von 300 at und 200°C hydriert. Der Katalysator besteht aus 91% Kobalt, 5% Mangan und 4% Polyphosphorsäure. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 2 Stunden beendet. Das Reaktionsgemisch ist fast farblos und ergibt bei der Destillation 114 Teile n-Propanol von Kp. 97°C und 6 Teile Rückstand. Das Propanol ist gaschromatographisch rein. Die Ausbeute beträgt 94,5% der Theorie.

Beispiel 2

150 Teile Propionsäure werden in Gegenwart von 150 Teilen rohem, wasserfreiem Hydrierprodukt nach Beispiel 1, von 150 Teilen Wasser und von 25 Teilen des im Beispiel 1 verwendeten Katalysators unter den im Beispiel 1 angegebenen Bedingungen hydriert. Man erhält 255 Teile n-Propanol und 6,5 Teile Rückstand. Die Ausbeute beträgt 96% der Theorie.

Beispiel 3

176 Teile Buttersäure werden in Gegenwart von 148 Teilen n-Butanol und 28 Teilen Wasser unter Verwendung von 20 Teilen Katalysator nach Beispiel 1 unter den im Beispiel 1 angegebenen Bedingungen hydriert. Man erhält 291 Teile, entsprechend 93% der Theorie, n-Butanol und 2,4 Teile. Das n-Butanol ist frei von Säure.

Beispiel 4

Man hydriert 200 Teile Laurylester in Gegenwart von 186 Teilen Laurylalkohol und 10 Teilen Wasser unter Verwendung des im Beispiel 1 erwähnten Katalysators bei 170°C und einem Wasserstoffdruck von 300 at. Man erhält durch Destillation 358 Teile Laurylalkohol und 11 Teile Rückstand. Die Ausbeute entspricht 96,4% der Theorie. Die Hydroxylzahl des Alkohols beträgt 301.

1235879

5

Beispiel 5

141 Teile Ölsäure werden im Gemisch mit 134 Teilen Octadecylalkohol und 12 Teilen Wasser in 25 Teilen des Katalysators nach Beispiel 1 hydriert. Die Temperatur beträgt 160°C, der Wasserstoffdruck 300 at. Man erhält durch Destillation des Reaktionsgemisches 260 Teile Octadecylalkohol, entsprechend 97% der Theorie, und 4 Teile Rückstand. Die Hydroxylzahl des Produkts beträgt 217.5, der Erstarrungspunkt 57,8°C.

Beispiel 6

174 Teile Korksäure werden in Gegenwart von 146 Teilen Octandiol-(1,8) und 15 Teilen Wasser bei 200°C und 300 at Wasserstoffdruck hydriert. Man verwendet 35 Teile eines Katalysators, der 71% Kobalt, 20%, Kupfer, 5% Mangan und 4% Polyphosphorsäure enthält. Es werden 272 Teile Octandiol-(1,8), entsprechend 94,5% der Theorie, und 10,2 Teile Rückstand erhalten. Die Hydroxylzahl des Octandiois-(1,8) beträgt 768.

Beispiel 7

94 Teile Azelainsäure werden im Gemisch mit 160 Teilen Nonandiol-(1,9) und 30 Teilen Wasser bei 190°C und 300 at Wasserstoffdruck hydriert. Der Katalysator (30 Teile) enthält 85% Kobalt, 6% Kupfer, 5% Mangan und 4% Polyphosphorsäure. Die Wasserstoffaufnahme ist nach einer Stunde beendet. Man erhält durch Destillation 218 Teile, entsprechend 93,2% der Theorie, Nonandiol-(1,9) und 9,8 Teile Rückstand. Die Hydroxylzahl des Reaktionsgemisches beträgt 696.

Beispiel 8

101 Teile Sebacinsäure werden zusammen mit 261 Teilen rückgeführtem Decandiol-(1,10) und 40 Teilen Wasser an 50 Teilen des im Beispiel 1 beschriebenen Katalysators hydriert. Die Temperatur beträgt 180°C, der Wasserstoffdruck 300 at. Man erhält 324 Teile, entsprechend 95,1% der Theorie, schneeweises kristallines Decandiol-(1,10) mit einer Hydroxylzahl von 639 sowie 12 Teile Rückstand.

Beispiel 9

230 Teile Dodecanedioisäure-(1,12) werden in Gegenwart von 202 Teilen rückgeführtem Dodecanediol-(1,12) und 60 Teilen Wasser in der im Beispiel 6 beschriebenen Weise hydriert. Man erhält 372 Teile, entsprechend 93,6% der Theorie, farbloses kristallines Dodecanediol-(1,12) mit der Hydroxylzahl 552 und 19,1 Teile Rückstand.

Beispiel 10

Man hydriert 122 Teile Benzozessäure in Gegenwart von 108 Teilen rückgeführtem Benzylalkohol und 50 Teilen Wasser unter den im Beispiel 6 genannten Bedingungen und erhält 187 Teile, entsprechend 98% der Theorie. Benzylalkohol sowie 20 Teile Rückstand.

Beispiel 11

128 Teile Hexahydrobenzozessäure werden in Gegenwart von 114 Teilen rückgeführtem Hexahydrobenzylalkohol und von 30 Teilen Wasser, wie im Beispiel 6 beschrieben, hydriert. Man erhält 199 Teile, entsprechend 90,5% der Theorie, Hexahydrobenzylalkohol und 18,5 Teile Rückstand. Die Hydroxylzahl des Reaktionsprodukts beträgt 489.

6

Beispiel 12

136 Teile Phenylessigsäure werden in Gegenwart von 122 Teilen β -Phenyläthylalkohol (durch Hydrierung von Phenylsägsäure gewonnen) und 25 Teilen Wasser in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise hydriert. Es werden 202 Teile, entsprechend 84% der Theorie, β -Phenyläthylalkohol mit einer Hydroxylzahl von 458 sowie 17,1 Teile Rückstand erhalten.

Beispiel 13

138 Teile Salicylsäure werden in Gegenwart von 124 Teilen α -Hydroxybenzylalkohol und 25 Teilen Wasser unter den im Beispiel 6 beschriebenen Bedingungen hydriert. Man verwendet einen Katalysator, der aus 70% Kobalt, 25% Kupfer und 5% Mangan besteht. Es werden 212 Teile, entsprechend 89,5% der Theorie, α -Hydroxybenzylalkohol und 9,3 Teile Rückstand erhalten. Die Hydroxylzahl des Produkts beträgt 898.

Verwendet man einen Katalysator, der zusätzlich 1% tert.-Natriumphosphat enthält, so beträgt die Ausbeute an α -Hydroxybenzylalkohol 93,4%.

Beispiel 14

Ein Carbonsäuregemisch, das durch Überleiten über einen organischen Ionenaustauscher von Schwermetallionen, insbesondere von Eisen, befreit wurde und 50 Gewichtsprozent Wasser, 1,1 Gewichtsprozent Bernsteinsäure, 3,5 Gewichtsprozent Glutarsäure, 16,5 Gewichtsprozent Adipinsäure, 11,7 Gewichtsprozent ϵ -Hydroxycapronsäure, 0,7 Gewichtsprozent Buttersäure, 4,5 Gewichtsprozent Valeriansäure, 0,3 Gewichtsprozent Capronsäure und, nach der Esterzahl, 7,5 Gewichtsprozent ϵ -Hydroxycaprolacton enthält, wird durch Abdestillieren eines Teils des Wassers auf einen Wassergehalt von 5 Gewichtsprozent eingestellt. Man leitet stündlich 300 Teile dieses Carbonsäuregemisches zusammen mit Wasserstoff über 8400 Teile eines Katalysators, der 91% Kobalt, 5% Mangan und 3% Phosphorsäure enthält. Die Temperatur beträgt 170°C, der Wasserstoffdruck 300 at, die durchschnittliche Verweilzeit 7 Minuten. Man führt so viel Wasserstoff im Kreislauf, daß die Temperatur am Ende der Katalysatorzone 210°C beträgt.

Das rohe, fast farblose, klare Reaktionsgemisch hat eine Säurezahl von 1,5 und eine Esterzahl von 4,2. Man destilliert zunächst das Wasser und die Monoalkohole ab. Die letzteren werden aus dem Kondensat als obere Schicht vom Wasser abgetrennt. Der Rückstand wird dann fraktioniert destilliert. Man erhält stündlich aus 300 Teilen Hydrieraustrag 50,5 Teile Wasser, 37,4 Teile Monoalkohole, 3,9 Teile Butanol-(1,4), 14,4 Teile Pentandiol-(1,5), 176 Teile Hexanol-(1,6) und 12 Teile Rückstand.

Die destillierten Diole sind ester- und saurefrei. Der Katalysator ist auch nach 12 Wochen unverändert aktiv und chemisch nicht angegriffen.

6c

Beispiel 15

Man arbeitet wie im Beispiel 14, verdünnt jedoch das Ausgangsgemisch der vierfachen Gewichtsmenge an Hydrieraustrag aus Beispiel 14. Der Wassergehalt des verdünnten Ausgangsgemisches beträgt 12%. Man leitet stündlich 1200 Teile des verdünnten Ausgangsgemisches über einen Katalysator, der 71% Kobalt, 20% Kupfer, 5% Mangan und 4% Phosphorsäure

enthält. Sobald genügend Reaktionsgemisch vorhanden ist, verdünnt man das Ausgangsgemisch mit den anfallenden rohen Monoalkoholen, deren Wasser-gehalt auf 7% eingestellt ist. Wenn sich stationäre Verhältnisse eingestellt haben, ist der Austrag farblos und klar. Die Säurezahl beträgt 0.7, die Ester-zahl 0.8. 1000 Teile Hydrieraustrag ergeben durch Abdestillieren des Wassers, der Monoalkohole und Abdestillieren der Diole vom Rückstand 191 Teile Wasser, das noch 1.9 Gewichtsprozent Monoalkohole enthält. 89 Teile Monoalkohole, 678 Teile Diole und 42 Teile Rückstand. Aus dem Diolgemisch lassen sich durch sorgfältige Destillation 17 Teile Butandiol-(1.4), 57 Teile Pentandiol-(1.5) und 614 Teile Hexandiol-(1.6) gewinnen. Diese Produkte sind frei von Säure und Ester. Die Ausbeute an Diolen beträgt 95,8% der Theorie.

Der Katalysator zeigt auch nach 12 Wochen eine unveränderte Aktivität. Wenn die Aktivität nachläßt, erhöht man die Hydriertemperatur um 10 bis 15°C, wodurch sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nur unwesentlich ändert. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt der Anteil der Monoalkohole erheblich an.

Verwendet man unter sonst gleichen Bedingungen einen Katalysator, der keine Phosphorsäure enthält, so muß man nach 10 Wochen die Temperatur erhöhen, um die Aktivität des Katalysators zu erhalten. Im übrigen sind die Verhältnisse die gleichen wie bei Verwendung des Katalysators mit Phosphorsäure.

Beispiel 15

Man arbeitet wie im Beispiel 15, setzt jedoch dem Phosphorsäure enthaltenden Katalysator noch 2% Trinatriumphosphat zu. Die Reaktionstemperatur muß erst nach 14 Wochen gesteigert werden, damit die Aktivität des Katalysators erhalten bleibt. Das gleiche Ergebnis erzielt man, wenn man dem Ausgangsgemisch 0,1 Gewichtsprozent Trinatriumphosphat zusetzt.

Bspispiel 17

Man arbeitet wie im Beispiel 15, verwendet jedoch einen Katalysator, der 86% Kobalt, 5% Kupfer, 5% Mangan und 4% Phosphorsäure enthält, und stellt den Wassergehalt des Zulaufs auf 30% ein. Man erhält die gleichen Ausbeuten, jedoch ist bereits das Gemisch der rohen Diole frei von Säuren und Estern.

Beispiel 18

In eine senkrecht stehende Hochdruckapparatur füllt man 1000 Teile des im Beispiel 15 verwendeten

Katalysator und reduziert ihn bei 300°C mit Wasserstoff. Über den Katalysator leitet man stündlich 350 Teile einer auf 60°C erhitzten 30gewichtsprozentigen Lösung von Adipinsäure in Wasser. Der Wasserstoffdruck beträgt 300 at; die Temperatur steigt längs der Katalysatorschicht von 170°C auf 195°C an.

- Der Reaktionsaustrag wird bis auf einen Wassergehalt von 15% eingedampft. In 2800 Teilen des eingedampften Austrags löst man 590 Teile Adipinsäure. Von dieser Lösung, die 13 Gewichtsprozent Wasser enthält, führt man stündlich 500 Teile über den Katalysator. Die Temperatur steigt längs der Katalysatorschicht von 180 auf 210°C an. Der Wasserstoff wird zur Wärmeabführung im Kreis geführt.

Der Hydrieraustrag enthält 16 Gewichtsprozent Wasser, 83 Gewichtsprozent Hexandiol und 1,8 Gewichtsprozent Rückstand. Die Ausbeute an Hexandiol, bezogen auf zugeführte Adipinsäure, entspricht 96,8% der Theorie. Durch Destillation des Hydrieraustrags gewonnenes Hexandiol-(1,6) hat die Säure- und die Esterzahl 0 und einen Erstarrungspunkt von 41°C.

Verwendet man einen Katalysator, der anstatt Phosphorsäure 2% Vanadin oder 2% Molybdänsäure enthält, so erhält man die gleichen Ergebnisse. Bei einem Molybdänsäurezusatz ist die Hydriertemperatur um 20°C tiefer als bei dem Phosphorsäure-Katalysator, jedoch ist die Lebensdauer des Katalysators etwas geringer.

Patentansprüche:

35 1. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch kataiytische Hydrierung von Carbonsäuren bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise unter erhöhtem Druck und gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kobaltkatalysator verwendet, der einen Gehalt an Kupfer, Mangan und bzw. oder Chrom aufweist.

40 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der zusätzlich anorganische Säuren, vorzugsweise solche, die Polysäuren zu bilden vermögen, oder Salze solcher Säuren enthält.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Französische Patentschrift Nr. 1 044 574;
USA.-Patentschrift Nr. 2 650 204;
Journal of the Applied Chemistry. 8 (1958), S. 163
bis 167.